

10/7/2,026

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 4月 3日

出願番号 Application Number: 特願 2003-100049

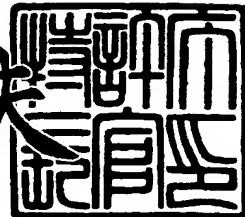
[ST. 10/C]: [JP 2003-100049]

出願人 Applicant(s): 株式会社リコー

2003年 8月 21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特 2003-3068441

【書類名】 特許願
【整理番号】 0302031
【提出日】 平成15年 4月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G
【発明の名称】 乾式トナー及び画像形成方法
【請求項の数】 21
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 富田 正実
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 佐々木 文浩
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 南谷 俊樹
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 樋口 博人
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 八木 慎一郎
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 江本 茂
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 市川 智之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 霜田 直人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 近藤 麻衣子

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県新城市川路字藤波13

【氏名】 滝川 唯雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-335449

【出願日】 平成14年11月19日

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 165251**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0117044**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 乾式トナー及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともトナーバインダー、有機微粒子、着色剤、ワックス、帶電制御剤及び外添加剤を含有するトナーにおいて、母体トナー表面近傍にワックスが集中し、更にその表面に有機微粒子成分が被覆固着され、更にその表面に帶電制御剤微粒子が被覆固着され、更にその表面に外添加剤が添加されていることを特徴とする乾式トナー。

【請求項 2】 前記トナーの母体トナー粒径の1／2より外側に存在するワックスが、全ワックスの80個数%以上であることを特徴とする請求項1記載の乾式トナー。

【請求項 3】 前記ワックスが、母体トナーの表面に露出していなことを特徴とする請求項1又は2記載の乾式トナー。

【請求項 4】 トナー内部に分散して存在するワックスにおいて、分散径が0.1～3μmである分散ワックス粒子が70個数%以上を占めることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 5】 前記ワックスとして、脱遊離脂肪酸カルナウバワックス、ライスワックス、モンタン系ワックス、及びエステルワックスのいずれか、もしくはこれらのいずれかを組みあわせて用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 6】 前記トナーバインダーが、変性ポリエステル(i)を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 7】 変性ポリエステル(i)を含むトナー組成物を、有機溶媒に溶解又は分散させ、該溶解又は分散液を水系媒体中に分散して得られることを特徴とする請求項6記載の乾式トナー。

【請求項 8】 ポリエステルのプレポリマーを含むトナー組成物を、有機溶媒に溶解又は分散させ、該溶解又は分散液を水系媒体中に分散する工程中に、変性ポリエステル(i)を生成させて得られることを特徴とする請求項6記載の乾式トナー。

【請求項9】 前記トナーバインダーが、変性ポリエステル（i）と共に、変性されていないポリエステル（ii）を含有し、（i）と（ii）の重量比が5／9.5～8.0／2.0であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項10】 前記トナーバインダーのピーク分子量が1000～10000であることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項11】 前記トナーバインダーのガラス転移点（Tg）が40～70℃であることを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項12】 前記トナーの体積平均粒径（Dv）が3.0～8.0μmであり、さらに個数平均粒径（Dn）との比、Dv/Dnが1.00～1.20であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項13】 前記トナーの平均円形度が0.93～1.00であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項14】 前記トナーが紡錘形状であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項15】 前記紡錘形状のトナーにおいて、長軸r1と短軸r2との比（r2/r1）が0.5～0.8で、厚さr3と短軸r2との比（r3/r2）が0.7～1.0であることを特徴とする請求項14記載の乾式トナー。

【請求項16】 前記トナーの外添加剤として、疎水性シリカ及び／又は疎水性酸化チタンを用いることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項17】 請求項1～16のいずれかに記載の乾式トナーを用いて画像形成を行う画像形成方法であって、該乾式トナーを定着するために用いる定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、前記フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項18】 請求項1～16のいずれかに記載の乾式トナーを用いて画像形成を行う画像形成方法であって、用いる感光体が、アモルファスシリコン感

光体であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 19】 請求項1～16のいずれかに記載の乾式トナーを用いて画像形成を行う画像形成方法であって、感光体上の潜像を現像する時に、交互電界を印加することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 20】 請求項1～16のいずれかに記載の乾式トナーを用いて画像形成を行う画像形成方法であって、用いる帯電装置が、潜像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 21】 感光体と、現像手段と、帯電手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、トナーを保持し、該トナーは、請求項1～16のいずれか記載の乾式トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用される乾式トナーに関する。更に詳しくは直接又は間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナーに関する。更に直接又は間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等において使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤、及びキ

キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

【0003】

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に溶融混練し、微粉碎したものが用いられている。

【0004】

（帯電性の問題点）

二成分系現像剤の場合はキャリアとの接触によって、一成分系現像剤の場合は現像スリープヘトナーを供給するための供給ローラとの接触や、現像スリープ上でトナー層を均一化するための層厚規制ブレードなどとの接触によって摩擦帯電が行われる。感光体等の像担持体上の静電荷像を忠実に再現するためにはトナーの帯電特性は重要であり、そのために帯電制御剤の種類やトナーに組み込む方法が種々検討されている。

【0005】

特に帯電制御剤は高価な場合が多く、トナー粒子表面で機能することからトナー粒子表面に少量配置する試みが行われている。特許文献1～4では、トナー粒子表面に帯電制御剤を付着させてトナーに帯電性を付与しようとしているが、その帯電性は十分でなく、表面から脱離しやすいものであり、その製造法も目的とする帯電性を提供できるものではなかった。特にトナーの初期の帯電速度については何ら考慮されているものではなかった。また、いわゆるローターと呼ばれる高速で回転する羽根とステーターと呼ばれる容器の器壁に固定された突起片の間隙に発生する衝撃力をを利用してトナー粒子表面に帯電制御剤を付着、固定化する製造方法が特許文献5に記載されている。この方法では、内壁に突起があり、滑らかではないので高速気流に乱流が生じ易く、粒子の余分な粉碎や、粒子表面の局所的融解、帯電制御剤の表面への埋没、粉体への処理が不均一になり易い。これは、粒子間に与えられるエネルギーのばらつきによるものと考えられる。また、特許文献6には、帯電制御剤のトナー表面と内部での存在量の関係が述べられているが、これだけの内容では定着性が不十分になるという不具合についての問

題がクリアされない。

【0006】

(定着性の問題点)

これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが充分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中及び装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性及び混色性が必要なことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメント系のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコーンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコーンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0007】

そこで、熱ロールにオイル塗布することなくトナーの融着を防ぐために、トナーにワックスを添加する方法が一般的に用いられているが、その離型効果にはワックスのバインダー中の分散状態が大きく影響している。ワックスはバインダー中に相溶してしまうと離型性を発現できず、非相溶なドメイン粒子として存在することにより初めて離型性を向上させることができる。ドメイン粒子の分散径が大きすぎると、トナー粒子表面近傍に存在するワックスの割合が相対的に増加

するため、凝集性を示して流動性が悪化したり、長期の使用においてワックスがキャリアや感光体に移行してフィルミングを生じたりして良好な画質を得るのを妨げるという問題が生じる。また、カラートナーにおいては色再現性や透明性を損なうという問題もある。逆に、分散径が小さすぎると、ワックスが過度に微分散されて十分な離型性が得られない。このようにワックスの分散径のコントロールは必要不可欠であるにもかかわらず、未だ適切な方法が見つかっていない。特に粉碎法により製造されるトナーの場合、分散径を決める大きな要因は溶融混練時の練りのせん断力であるが、近年トナー用バインダーに多く用いられているポリエステル樹脂は、その粘度の低さから充分な練りのせん断力が加わらず、ワックスの分散を制御するのが非常に困難で、適度な分散径を得るのが難しかった。また、粉碎法におけるもう一つの問題として、ワックスが破断面になりやすいために、表面に露出するワックスが多くなってしまうことがある。

【0008】

(粒径、形状の問題点)

高品位、高画質の画像を得るために、トナーの粒子径を小さくしたり、その粒度分布を狭くしたりすることにより改良が図られているが、通常の混練、粉碎法による製造方法ではその粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部内のキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどとによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。またその形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化剤を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。

【0009】

さらにフルカラー画像を作成するために多色トナーより形成された画像の感光体から転写媒体や紙への転写プロセスも複雑になってきており、粉碎トナーのような不定形の形状による転写性の悪さから、転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。

【0010】

従って、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけの無い高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が図れ、廃棄トナーも無くなるというメリットも同時に有しているからである。このような不定形の形状効果の欠点を補うために種々の球状のトナー製造法が考案されている。

【0011】

(上記課題を解決しようとした試み)

これまで、トナー性能の改良のために多くの検討がなされている。トナーの低温定着性及び耐オフセット性を向上させるために、ポリオレフィンの如き低軟化点離型剤（ワックス）をトナーに含有させることが知られている。

【0012】

特許文献7～9には、特定のDSC吸熱ピークを有するワックスを含有するトナーが提案されている。しかし、これらのトナーは低温定着性と耐オフセット性を更に改良させる必要があり、また、現像性も向上させる必要がある。

【0013】

また、特許文献10～15には、離型剤としてキャンデリラワックス、高級脂肪酸系ワックス、高級アルコール系ワックス、植物系天然ワックス（カルナウバ、ライス）、モンタン系エステルワックスが記載されている。しかしながら、トナーの低温定着性と耐オフセット性を更に改良する必要があり、また、これらのトナーの現像性（帯電性）及び耐久性も向上させる必要がある。一般にこの様な低軟化点離型剤をトナーに含有させると、トナーの流動性が低下するため、現像性や転写性が低下する。また、帯電性、耐久性及び保存性にも悪影響を及しやすい。

【0014】

定着領域（非オフセット領域）の拡大のため、2種以上の離型剤をトナーに含有させることが特許文献16～21に提案されている。これらのトナーにおいては、離型剤のトナー粒子への均一分散に未だ問題がある。

【0015】

特許文献22では、ポリエステル樹脂と、それぞれ酸価を有し軟化点の異なる2種類のオフセット防止剤を含有したトナーが提案されている。しかし、このトナーでは現像性に未だ問題がある。

【0016】

また、特許文献23、24では、トナー内部におけるワックスの分散径を規定しているが、トナー内部での存在状態、存在位置が不定の為、定着での十分な離型性が得られない場合がある。

【0017】

更に、特許文献25では、トナーの表面に球形ワックスを固定化したトナーが提示されているが、トナーの表面に存在するワックスは、トナーの流動性を低下させるため、現像性や転写性が低下する。また、帯電性、耐久性及び保存性にも悪影響を及しやすい。

【0018】

また、特許文献26では、トナー粒子にワックスが内包され、かつトナー粒子の表面近傍に局在化したトナーが提示されているが、耐オフセット性と、保存性、耐久性の面で、いずれも不十分な場合がある。

【0019】

一方トナーは、通常熱可塑性樹脂を顔料、必要に応じてワックス等の離型剤や帯電制御剤と共に溶融混練した後、微粉碎し、更に分級する混練粉碎法により製造されている。トナーには、必要ならば流動性やクリーニング性を改善するために、無機又は有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。通常の混練粉碎法では、トナー形状及び表面構造は不定形であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化するものの、トナー形状及び表面構造を任意に制御することは容易でない。また、トナーの粒度分布をさらに狭くすることは分級の能力の限界やコストアップにつながることから更なる向上困難な状況にある。また、トナー粒度分布における平均粒径については収率、生産性、コストから考えた場合、小粒径特に $6 \mu\text{m}$ 以下にすることは粉碎トナーにとって非常に大きな課題となる。

【0020】

【特許文献1】

特開昭63-104064号公報

【特許文献2】

特開平05-119513号公報

【特許文献3】

特開平09-127720号公報

【特許文献4】

特開平11-327199号公報

【特許文献5】

特開昭63-244056号公報

【特許文献6】

特許第2962907号明細書

【特許文献7】

特開平6-295093号公報

【特許文献8】

特開平7-84401号公報

【特許文献9】

特開平9-258471号公報

【特許文献10】

特開平5-341577号公報

【特許文献11】

特開平6-123999号公報

【特許文献12】

特開平6-230600号公報

【特許文献13】

特開昭6-295093号公報

【特許文献14】

特開平6-324514号公報

【特許文献15】

特開平6-230600号公報

【特許文献16】

特開平11-258934号公報

【特許文献17】

特開平11-258935号公報

【特許文献18】

特開平4-299357号公報

【特許文献19】

特開平4-337737号公報

【特許文献20】

特開平6-208244号公報

【特許文献21】

特開平7-281478号公報

【特許文献22】

特開平8-166686号公報

【特許文献23】

特開平8-328293号公報

【特許文献24】

特開平10-161335号公報

【特許文献25】

特開2001-305782号公報

【特許文献26】

特開2002-6541号公報

【0021】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、低消費電力化において低温定着性と耐オフセット性を向上させ、長期の保存性に優れているトナーを提供することにある。

更に本発明の目的は、帯電性が安定し常に高解像で高画質が得られるトナーを

提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熱ロールへのオイル塗布を必要とせず、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性のいずれにも優れ、帯電性が安定し常に高解像で高画質が得られ、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れる乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0023】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 少なくともトナーバインダー、有機微粒子、着色剤、ワックス、帯電制御剤、及び外添加剤を含有するトナーにおいて、母体トナー表面近傍にワックスが集中し、更にその表面に有機微粒子成分が被覆固着され、更にその表面に帯電制御剤微粒子が被覆固着され、更にその表面に外添加剤が添加されていることを特徴とする乾式トナーが提供される。

【0024】

(2) 前記トナーの母体トナー粒径1/2より外側に存在するワックスが、全ワックスの80個数%以上であることを特徴とする(1)記載の乾式トナーが提供される。

【0025】

(3) 前記ワックスが、母体トナーの表面に露出していることを特徴とする(1)又は(2)記載の乾式トナーが提供される。

【0026】

(4) トナー内部に分散して存在するワックスにおいて、分散径が0.1～3μmである分散ワックス粒子が70個数%以上を占めるなどを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

【0027】

(5) 前記ワックスとして、脱遊離脂肪酸カルナウバワックス、ライスワックス、モンタン系ワックス、及びエステルワックスのいずれか、もしくはこれらのいずれかを組みあわせて用いることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載

の乾式トナーが提供される。

【0028】

(6) 前記トナーバインダーが、変性ポリエステル（i）を含むことを特徴とする（1）～（5）のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

【0029】

(7) 変性ポリエステル（i）を含むトナー組成物を、有機溶媒に溶解又は分散させ、該溶解又は分散液を水系媒体中に分散して得られることを特徴とする（6）記載の乾式トナーが提供される。

【0030】

(8) ポリエステルのプレポリマーを含むトナー組成物を、有機溶媒に溶解又は分散させ、該溶解又は分散液を水系媒体中に分散する工程中に、変性ポリエステル（i）を生成させて得られることを特徴とする（6）記載の乾式トナーが提供される。

【0031】

(9) 前記トナーバインダーが、変性ポリエステル（i）と共に、変性されていないポリエステル（ii）を含有し、（i）と（ii）の重量比が5／95～80／20であることを特徴とする（6）～（8）のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

【0032】

(10) 前記トナーバインダーのピーク分子量が1000～10000であることを特徴とする（6）～（9）のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

【0033】

(11) 前記トナーバインダーのガラス転移点（T_g）が40～70℃であることを特徴とする（6）～（10）のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

【0034】

(12) 前記トナーの体積平均粒径（D_v）が3.0～8.0μmであり、さらに個数平均粒径（D_n）との比、D_v/D_nが1.00～1.20であることを特徴とする（1）～（11）のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

【0035】

(13) 前記トナーの平均円形度が0.93～1.00であることを特徴とする

(1)～(12)のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

【0036】

(14) 前記トナーが紡錘形状であることを特徴とする(1)～(12)のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

【0037】

(15) 前記紡錘形状のトナーにおいて、長軸 r_1 と短軸 r_2 との比(r_2/r_1)が0.5～0.8で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比(r_3/r_2)が0.7～1.0であることを特徴とする(14)記載の乾式トナーが提供される。

【0038】

(16) 前記トナーの外添加剤として、疎水性シリカ及び／又は疎水性酸化チタンを用いることを特徴とする(1)～(15)のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

【0039】

(17) 前記(1)～(16)のいずれかに記載の乾式トナーを用いて画像形成を行う画像形成方法であって、該乾式トナーを定着するために用いる定着装置が、発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、前記フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置であることを特徴とする画像形成方法が提供される。

【0040】

(18) 前記(1)～(16)のいずれかに記載の乾式トナーを用いて画像形成を行う画像形成方法であって、用いる感光体が、アモルファスシリコン感光体であることを特徴とする画像形成方法が提供される。

(19) 前記(1)～(16)のいずれかに記載の乾式トナーを用いて画像形成を行う画像形成方法であって、感光体上の潜像を現像する時に、交互電界を印加することを特徴とする画像形成方法が提供される。

【0041】

(20) 前記(1)～(16)のいずれかに記載の乾式トナーを用いて画像形成

を行う画像形成方法であって、用いる帶電装置が、潜像担持体に帶電部材を接触させ、当該帶電部材に電圧を印加することによって帶電を行なう帶電装置であることを特徴とする画像形成方法が提供される。

(21) 感光体と、現像手段と、帶電手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記現像手段は、トナーを保持し、該トナーは、(1)～(16)のいずれかに記載の乾式トナーであることを特徴とするプロセスカートリッジが提供される。

【0042】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

本発明では、少なくともトナーバインダー、有機微粒子、着色剤、ワックス、帶電制御剤、及び外添加剤を含有するトナーにおいて、母体トナー表面近傍にワックスが集中し、更にその表面に有機微粒子成分が被覆固着され、更にその表面に帶電制御剤微粒子が被覆固着され、更にその表面に外添加剤が添加されていることを特徴とする乾式トナーであり、このトナーの構造をとることにより、本発明の2つの目的を同時に達成できることが明らかになった。

【0043】

トナーにおいては、ワックス粒子が適切な状態で安定して分散される状態が好ましく、本発明のトナーは、ワックス粒子が安定に分散されている。これは、トナーバインダー（特に、変性されたポリエステル）における極性基の結合部分がワックスとの界面において負吸着を起こし、極性の低いワックスを安定して分散させるようになるからと考えられる。さらに、特に、トナー組成物を有機溶媒に溶解又は分散させ、水系媒体中に分散させてトナー粒子を得る方法においては、極性の高い結合部分が水と若干の親和性を示してトナー表面付近に選択的に移行するものの、ワックス粒子が表面に露出するのを妨げるという効果も発揮される。

【0044】

トナー内部に分散して存在するワックスのうち、特にワックスが母体トナーの

表面近傍に全ワックスの80個数%以上分散して存在することにより、定着時に十分なワックスが染み出すことが可能となり、定着オイルを必要としない、いわゆるオイルレス定着が特に光沢のあるカラートナーにおいても可能となり、さらに通常の使用条件下ではトナーの表面に存在するワックスが少ないため、耐久性、安定性や保存性にも優れる。

【0045】

母体トナーの表面から内部に $1\text{ }\mu\text{m}$ までの領域に存在するワックスの占める面積が、5%よりも少ない場合には、耐オフセット性が不十分になることがあり、また、40%よりも多い場合には、耐熱性や、耐久性の面で不十分になることがある。

【0046】

本発明のトナー中に存在するワックス分散径の分布は $0.1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の粒子が70個数%以上、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}\sim2\text{ }\mu\text{m}$ の粒子が70個数%以上である。 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子が多いと、充分な離型性を発現できない。また、 $3\text{ }\mu\text{m}$ より大きい粒子が多いと、凝集性を示して流動性が悪化したり、フィルミングを生じたりするばかりか、カラートナーにおいては色再現性や光沢性を著しく低下させてしまう。

【0047】

また、ワックスの分散状態を制御するには、ワックスの媒体中での分散のエネルギーをコントロールする、及び適切な分散剤を添加することにより達成することができる。

【0048】

(ワックス、存在状態と分散径の測定)

本発明においては、ワックスの最大方向の粒径をもってワックス分散径とした。具体的には、トナーをエポキシ樹脂に包埋して約 $100\text{ }\mu\text{m}$ に超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡(TEM)により倍率10000倍でトナーの断面観察を行い、写真撮影し、この写真20点(20個のトナー)を画像評価することにより、ワックスの分散状態を観察し分散径を測定した。

【0049】

トナー表面には存在せずに母体トナーの表面近傍にワックスが集中するとは、前記TEMによる写真におけるトナー粒子の表面と中心の部分との距離の中間部分（2等分した中間点）を結んだ曲線よりもトナーの表面側にワックスが集中して存在していることを示す。（但し、表面と中心の部分との距離の中間部分を結んだ曲線上にワックスが存在する場合は、中央側に存在すると判断する。）

【0050】

また、ワックスの示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時の吸熱ピークは、65～115℃でトナーの低温定着が可能になり好ましい。65℃未満では流動性が悪くなり、115℃を超えると定着性が悪くなる傾向がある。

【0051】

ワックスは定着時に速やかにトナー表面にしみ出る事によって目的を達成する。酸価の高いワックスは離型剤としての機能が低下するので、離型剤としての機能を確保するには、酸価値5KOHmg/g以下の酸価を有した脱遊離脂肪酸カルナウバワックス、ライスワックス、モンタン系エステルワックス、エステルワックスを用いることが特に好ましい。

【0052】

また、母体トナーの表面は、更に有機微粒子成分で覆い固着させることにより、離型剤が定着時にのみ染み出すように効果を付与することが可能となり、現像装置での攪拌などによるハザードに対して、トナー表面からワックスが染み出すことによるトナーの帶電性劣化などの不具合が解消される。

【0053】

（有機微粒子）

本発明で使用される有機微粒子としては、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好

ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体が得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

例えばビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合または共重合したポリマーで、例えば、ステレン-(メタ)アクリル酸エステル樹脂、ステレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-アクリル酸エステル重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、ステレン-(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0054】

有機溶媒中に溶解又は分散させたトナー組成物を、水系媒体中に分散すると、存在する油滴の周りに有機微粒子が付着し、油滴の合一を防止して、粒径が均一に揃った油滴が作製されるなど分散の安定化に寄与する。

有機微粒子成分で表面を被覆固定させる方法としては、特に均一に被覆する方法として、微小粒径の樹脂微粒子をトナー表面に被覆させ、加熱融着する方法や、液中で被覆させる方法などがあるが、特に限定されるものではない。

【0055】

また、さらにその表面に帯電制御剤微粒子が被覆固定されることにより、内部に分散されたものより均一で安定した帯電量が得られるようになる。表面を被覆固定させる方法としては、特に均一に被覆する方法として、微小粒径の帯電制御剤微粒子をトナー表面に被覆させ、強いエネルギーをかけて攪拌する方法や、液中で被覆させる方法などがあるが、特に限定されるものではない。

【0056】

(帯電制御剤)

本発明のトナーに用いられる帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、第四級アンモニウム塩(フッ素変性四級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の单体又は化合物、タンクスチレンの单体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染

料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属塩のE-84、X-11、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0057】

本発明において帶電制御剤の使用量は、トナーバインダーの種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、トナー表面を被覆固着させる場合は、母体トナー100重量部に対して、0.1～5重量部の範囲で用いるのが好ましい。より好ましくは、0.2～3重量部の範囲がよい。5重量部を越える場合にはトナーの帶電性が大きすぎ、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0058】

（トナーバインダー）

本発明において用いられるトナーバインダーとしては、変性ポリエステルが好ましい。

変性ポリエステル

変性ポリエステルとしてはポリエステル樹脂中にエステル結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した状態をさす。例えばポリエステル末端をエステル結合以外のもので反応させたもの。具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性したもの

のをさす。

【0059】

変性ポリエステル（i）としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）とアミン類（B）との反応により得られるウレア変性ポリエステルなどが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）としては、ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート（3）と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0060】

ポリオール（1）としては、ジオール（1-1）及び3価以上のポリオール（1-2）が挙げられ、（1-1）単独、又は（1-1）と少量の（1-2）の混合物が好ましい。ジオール（1-1）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコール及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、及びこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール（1-

2) としては、3～8価又はそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトルなど）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0061】

ポリカルボン酸（2）としては、ジカルボン酸（2-1）及び3価以上のポリカルボン酸（2-2）が挙げられ、（2-1）単独、及び（2-1）と少量の（2-2）の混合物が好ましい。ジカルボン酸（2-1）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマール酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸及び炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸（2-2）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（2）としては、上述のものの酸無水物又は低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてもよい。

【0062】

ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

【0063】

ポリイソシアネート（3）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）

；芳香脂肪族ジイソシアネート（ α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；及びこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0064】

ポリイソシアネート（3）の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のポリイソシアネート（3）構成成分の含有量は、通常0.5～40重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0065】

イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の1分子当たりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子当たり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0066】

アミン類（B）としては、ジアミン（B1）、3価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、及びB1～B5のアミノ基をブロックしたものの（B6）などが挙げられる。ジアミン（B1）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；及び脂肪族ジアミン（エチレンジア

ミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3価以上のポリアミン (B 2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B 4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B 5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカапрон酸などが挙げられる。B 1～B 5のアミノ基をブロックしたもの (B 6) としては、前記B 1～B 5のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B 1及びB 1と少量のB 2の混合物である。

【0067】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど) 、及びそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

【0068】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類 (B) 中のアミノ基[NH_x]の当量比[NCO]/[NH_x]として、通常1/2～2/1、好ましくは1/1.5～1.5/1、さらに好ましくは1/1.2～1.2/1である。[NCO]/[NH_x]が2を超えると1/2未満では、ウレア変性ポリエステル (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0～10/90であり、好ましくは80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0069】

本発明で用いられる変性ポリエステル（i）は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。変性ポリエステル（i）の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。この時のピーク分子量は1000～10000が好ましく、1000未満では伸長反応しにくくトナーの弾性が少なくその結果耐ホットオフセット性が悪化する。また10000を超えると定着性の低下や粒子化や粉碎において製造上の課題が高くなる。変性ポリエステル（i）の数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル（ii）を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。（i）単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000～10000、さらに好ましくは2000～8000である。20000を超えると低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0070】

（未変性ポリエステル）

本発明においては、前記変性されたポリエステル（i）単独使用だけでなく、この（i）と共に、変性されていないポリエステル（ii）をトナーバインダー成分として含有させることもできる。（ii）を併用することで、低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。（ii）としては、前記（i）のポリエステル成分と同様なポリオール（1）とポリカルボン酸（2）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも（i）と同様である。また、（ii）は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。（i）と（ii）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（i）のポリエステル成分と（ii）は類似の組成が好ましい。（ii）を含有させる場合の（i）と（ii）の重量比は、通常5／95～80／20、好ましくは5／95～30／70、さらに好ましくは5／95～25／75、特に好ましくは7／93～20／80である。（i）の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0071】

(ii) のピーク分子量は、通常1000～10000、好ましくは2000～8000、さらに好ましくは2000～5000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。(ii) の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10～120、特に好ましくは20～80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii) の酸価は1～5が好ましく、より好ましくは2～4である。ワックスに高酸価ワックスを使用するためバインダーは低酸価バインダーが帯電や高体積抵抗につながるので二成分トナーにはマッチしやすい。

【0072】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点(T_g)は通常40～70℃、好ましくは55～65℃である。40℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0073】

(着色剤)

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRLL、F4RH)、ファストスカーレッ

トVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジアム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレッตรーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0074】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造又はマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチ

ル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレンーアクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0075】

上記マスターバッチは、マスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練して得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウエットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0076】

(外添加剤)

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。特に、疎水性シリカ及び／又は疎水性酸化チタンが好ましい。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu$ ～ $2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu$ ～ $500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。

【0077】

その他の無機微粒子の具体例としては、例えば、アルミナ、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0078】

この他、高分子系微粒子、たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0079】

このような外添加剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネット系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0080】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができ。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。

【0081】

(製造方法)

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネット、ジブチルチノキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要によ

り減圧しながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート（3）を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）を得る。さらに（A）にアミン類（B）を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステル（i）を得る。（3）を反応させる際及び（A）と（B）を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）及びエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（3）に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル（ii）を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で（ii）を製造し、これを前記（i）の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0082】

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

水系媒体中のトナー製造法

変性ポリエステル又はポリエステルのプレポリマーを含むトナー組成物を有機溶媒に溶解又は分散させ、次にこの溶解又は分散液を水系媒体中に分散させてトナーを得る。

【0083】

有機溶媒としては、後に除去することを考えると、沸点が150℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。

【0084】

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0085】

母体トナー粒子は、有機溶媒中に母体トナー粒子として構成される材料を溶解又は分散させ、該溶解又は分散液を水系媒体中に分散して得られる。水系媒体中に母体トナー粒子を構成する材料からなる溶剤分散液の油滴を作製するが、この際に、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）を含む分散体を、（B）と反応させてウレア変性ポリエステル（i）を形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル（i）を用いても良い。ウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。また、本発明においては、着色剤、ワックス等の他のトナー原料は、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合し、帶電制御剤は、粒子を形成せしめた後に添加するのが好ましい。

【0086】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2\sim20\mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000\sim3000\text{ rpm}$ 、好ましくは $5000\sim20000\text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1\sim5\text{ 分}$ である。分散時の温度としては、通常、 $0\sim150^\circ\text{C}$ （加压下）、好ましくは $40\sim98^\circ\text{C}$ である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0087】

変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）を含むトナー組成物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0088】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N、N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0089】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガーフルオロアルキル（C6～C11）オキシ]-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-[オメガーフルオロアルカノイル（C6～C8）-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（C11～C20）カルボン酸及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C7～C13）カルボン酸及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C4～C12）スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタ

ノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0090】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインドS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F-150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0091】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは三級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインドS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0092】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0093】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマール酸、マレイン酸又は無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系单量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、又はビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトニアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、又はその複素環を有するものなどのホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0094】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗

するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0095】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長及び／又は架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帶電面から好ましい。

【0096】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル（i）や（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒及び塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー（A）100部に対する溶剤の使用量は、通常0～300部、好ましくは0～100部、さらに好ましくは25～70部である。溶剤を使用した場合は、伸長及び／又は架橋反応後、常圧又は減圧下にて加温し除去する。

【0097】

伸長及び／又は架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチルラウレート、ジオクチルチルラウレートなどが挙げられる。

【0098】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し

、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライナー、ベルトドライナー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0099】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

【0100】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、又は粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、又は粗粒子はウェットの状態でも構わない。

【0101】

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行なうのが好ましい。

【0102】

得られた乾燥後の母体トナーの粉体を、帯電制御剤微粒子、外添加剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0103】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エアー

圧力を下げる装置、ハイブリダイゼイションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などが挙げられる。

【0104】

(粒径分布)

本発明のトナーは、体積平均粒径 (D_v) が $3.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ であり、個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v/D_n) が $1.00 \sim 1.20$ である、好適には体積平均粒径 $3.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であり、 D_v/D_n が $1.00 \sim 1.15$ である乾式トナーとすることにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。中でもまた、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

【0105】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも重量平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帶電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

【0106】

また、これらの現象は微粉の含有率が大きく関係し、特にトナーの粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10% を超えるとキャリアへの付着や高いレベルで帶電の安定性を図る場合支障となる。

【0107】

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、 D_v / D_n が 1. 20 を超えると解像力が低下してくる。体積平均粒径が 3. 0 μm 未満の場合はトナーの浮遊による人体への影響も心配され、また 8. 0 μm を超えると感光体上のトナー像の鮮鋭度が低下し解像力も低下してくる。

【0108】

トナーの平均粒径及び粒度分布はカーコールターカウンター法により測定した。トナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンター TA-I I やコールターマルチサイザー I I (いずれもコールター社製) が挙げられる。本発明においてはコールターカウンター TA-I I 型を用い個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科技研) 及び P C 9 8 0 1 パーソナルコンピューター (NEC 製) に接続し、測定した。

【0109】

(円形度)

形状の計測方法としては、粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCD カメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法をが適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を、実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が 0. 93 以上のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効であることが判明した。より好ましい平均円形度は、0. 980 ~ 1. 000 である。

トナーは特定の形状と形状の分布を有すことが重要であり、平均円形度が 0. 93 未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状では、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。不定形の粒子は感光体等への平滑性媒体への接触点が多く、また突起先端部に電荷が集中することからファンデルワールス力や鏡像力が比較的球形な粒子よりも付着力が高い。そのため静電的な転写工程においては、不定形粒子と球形の粒子の混在したトナーでは球形の粒子が選択的に移動し、文字部やライン部画像抜けが起こる。また残されたトナーは次の現像工程のために除去しなければならず、クリーニング装置が必要であったり、トナーイ

ールド（画像形成に使用されるトナーの割合）が低かったりする不具合点が生じる。粉碎トナーの円形度は通常0.910～0.920である。

本発明の乾式トナーの円形度は、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（シスメックス（株）製）により計測した。

【0110】

(紡錘形状のトナー)

さらに、本発明において用いられるトナーは、紡錘形状であってもよい。

トナー形状が一定しない不定形、又は扁平形状では粉体流動性が悪いことから、次のような課題を持つ。摩擦帯電が円滑に行えないことから地肌汚れ等の問題が発生しやすい。微小な潜像ドットを現像する際には、緻密で均一なトナー配置をとりにくいため、ドット再現性に劣る。静電転写方式では、電気力線の影響を受けにくく、転写効率が劣る。

本発明の紡錘形状のトナーは、粉体流動性が適度に調節されているために、摩擦帯電が円滑に行われて地肌汚れを発生させることなく、微小な潜像ドットに対して整然と現像され、その後、効率よく転写されてドット再現性に優れる。更に、その際の飛び散りに対しては、粉体流動性が適度にブレーキをかけて飛び散りを防いでいる。紡錘形状のトナーは球形トナーに比べて、転がる軸が限られていることから、クリーニング部材の下に潜り込むようなクリーニング不良が発生しにくい。

【0111】

紡錘形状のトナーを図1に示す。本発明において紡錘形状のトナーは、長軸と短軸との比(r_2/r_1)（図1（b）参照）が0.5～0.8で、厚さと短軸との比(r_3/r_2)（図1（c）参照）が0.7～1.0で表される紡錘形状であることが好ましい。長軸と短軸との比(r_2/r_1)が0.5未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性及び転写効率が劣るために高品位な画質が得られなくなる。長軸と短軸との比(r_2/r_1)が0.8を越えると、球形に近づくために、低温低湿の環境下では特にクリーニング不良が発生することがある。

特に、厚さと短軸との比(r_3/r_2)が1.0では、長軸を回転軸とする回

転体となる。これに近い紡錘状形状にすることで不定形・扁平形状でもなく真球状でもない形状であって、双方の形状が有する摩擦帶電性、ドット再現性、転写効率、飛び散りの防止性、クリーニング性の全てを満足させる形状となる。

なお、r1、r2、r3は、走査型電子顕微鏡（SEM）で、視野の角度を変えて写真を撮り、観察しながら測定した。

【0112】

(二成分用キャリア)

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグнетタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、及びシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1μm以下のものが好ましい。平均粒子径が1μmよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0113】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0114】

また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0115】

本発明の画像形成方法における定着装置は、発熱体を具備する加熱体と、前記加熱体と接触するフィルムと、前記フィルムを介して前記加熱体と圧接する加圧部材とを有し、前記フィルムと前記加圧部材の間に未定着画像を形成させた被記録材を通過させて加熱定着する定着装置が好ましい。上記定着装置を用いることにより、効率が良く立ち上がり時間を短縮可能な定着装置を用いた画像形成方法が得られる。

【0116】

上記定着装置は、図2に示すように、定着フィルムを回転させて定着する、いわゆるサーフ定着装置である。以下詳説すると、定着フィルムはエンドレスベルト状耐熱フィルムであり、該フィルムの支持回転体である駆動ローラと、従動ローラと、この両ローラ間の下方に設けたヒータ支持体に保持させて固定支持させて配設した加熱体と、に懸回張設してある。

従動ローラは定着フィルムのテンションローラを兼ね、定着フィルムは駆動ローラの図中時計回転方向の回転駆動によって、時計回転方向に向かって回転駆動される。この回転駆動速度は、加圧ローラと定着フィルムが接する定着ニップ領

域Lにおいて転写材と定着フィルムの速度が等しくなる速度に調節される。

【0117】

ここで、加圧ローラはシリコンゴム等の離型性のよいゴム弾性層を有するローラであり、反時計周りに回転しつつ、前記定着ニップ領域Lに対して総圧4～10kgの当接圧をもって圧接させてある。

また定着フィルムは、耐熱性、離型性、耐久性に優れたものが好ましく、総厚100μm以下、好ましくは40μm以下の薄肉のものを使用する。例えばポリイミド、ポリエーテルイミド、PES（ポリエーテルサルファイド）、PFA（4フッ化エチレンバーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂）等の耐熱樹脂の単層フィルム、或いは複合層フィルム、例えば20μm厚フィルムの少なくとも画像当接面側にPTFE（4フッ化エチレン樹脂）、PFA等のフッ素樹脂に導電材を添加した離型性コート層を10μm厚に施したものや、フッ素ゴム、シリコンゴム等の弾性層を施したものである。

【0118】

図2において本実施形態の加熱体は平面基板および定着ヒータから構成されており、平面基板は、アルミナ等の高熱伝導度且つ高電気抵抗率を有する材料からなっており、定着フィルムと接触する表面には抵抗発熱体で構成した定着ヒータを長手方向に設置してある。かかる定着ヒータは、例えばAg/Pd、Ta2N等の電気抵抗材料をスクリーン印刷等により線状もしくは帯状に塗工したものである。また、前記定着ヒータの両端部には、図示しない電極が形成され、この電極間に通電することで抵抗発熱体が発熱する。さらに、前記基板の定着ヒータが具備させてある面と逆の面にはサーミスタによって構成した定着温度センサが設けられている。

定着温度センサによって検出された基板の温度情報は図示しない制御手段に送られ、かかる制御手段により定着ヒータに供給される電力量が制御され、加熱体は所定の温度に制御される。

【0119】

本発明の画像形成方法においては、好ましくは、静電潜像担持体がアモルファスシリコン感光体である。アモルファスシリコン系感光体は、表面硬度が高く、

半導体レーザ（770～800nm）などの長波長光に高い感度を示し、しかも繰返し使用による劣化もほとんど認められないことから、高速複写機やレーザービームプリンタ（LBP）などの電子写真用感光体として用いられている。

【0120】

《アモルファスシリコン感光体について》

本発明に用いられる静電潜像担持体としては、導電性支持体を50℃～400℃に加熱し、該支持体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法等の成膜法によりa-Siからなる光導電層を有するアモルファスシリコン感光体（以下、「a-Si系感光体」と称する。）を用いることが出来る。なかでもプラズマCVD法、すなわち、原料ガスを直流または高周波あるいはマイクロ波グロー放電によって分解し、支持体上にa-Si堆積膜を形成する方法が好適なものとして用いられている。

【0121】

《層構成について》

アモルファスシリコン感光体の層構成は例えば以下のようなものである。図3は、層構成を説明するための模式的構成図である。図3（a）に示す電子写真用感光体500は、支持体501の上にa-Si:H、X（Xはハロゲン元素を表す）からなり光導電性を有する光導電層502が設けられている。図3（b）に示す電子写真用感光体500は、支持体501の上に、a-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層502と、アモルファスシリコン系表面層503とから構成されている。図3（c）に示す電子写真用感光体500は、支持体501の上に、a-Si:H、Xからなり光導電性を有する光導電層502と、アモルファスシリコン系表面層503と、アモルファスシリコン系表面層503と、アモルファスシリコン系電荷注入阻止層504とから構成されている。図3（d）に示す電子写真用感光体500は、支持体501の上に、光導電層502が設けられている。該光導電層502はa-Si:H、Xからなる電荷発生層505ならびに電荷輸送層506とからなり、その上にアモルファスシリコン系表面層503が設けられている。

【0122】

《支持体について》

感光体の支持体としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。導電性支持体としては、Al、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pd、Fe等の金属、およびこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、ポリエスチル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。

支持体の形状は平滑表面あるいは凹凸表面の円筒状または板状、無端ベルト状であることができ、その厚さは、所望通りの画像形成装置用感光体を形成し得るように適宜決定するが、画像形成装置用感光体としての可撓性が要求される場合には、支持体としての機能が充分發揮できる範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体は製造上および取り扱い上、機械的強度等の点から通常は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上とされる。

【0123】

《注入防止層について》

本発明に用いることが出来るアモルファスシリコン感光体には必要に応じて導電性支持体と光導電層との間に、導電性支持体側からの電荷の注入を阻止する働きのある電荷注入阻止層を設けるのがいっそう効果的である（図3（c））。すなわち、電荷注入阻止層は感光層が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、支持体側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能が発揮されない、いわゆる極性依存性を有している。そのような機能を付与するために、電荷注入阻止層には伝導性を制御する原子を光導電層に比べ比較的多く含有させる。

電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的効果等の点から好ましくは $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 、最適には $0.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0124】

《光導電層について》

光導電層は必要に応じて下引き層上に形成され、光導電層502の層厚は所望

の電子写真特性が得られること及び経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは $1\sim100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\sim50\mu\text{m}$ 、最適には $23\sim45\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0125】

《電荷輸送層について》

電荷輸送層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を輸送する機能を主として奏する層である。この電荷輸送層は、その構成要素として少なくともシリコン原子と炭素原子と弗素原子とを含み、必要であれば水素原子、酸素原子を含む $a-\text{SiC}$ (H, F, O)からなり、所望の光導電特性、特に電荷保持特性、電荷発生特性および電荷輸送特性を有する。本発明においては酸素原子を含有することが特に好ましい。

電荷輸送層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的効果などの点から適宜所望にしたがって決定され、電荷輸送層については、好ましくは $5\sim50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim40\mu\text{m}$ 、最適には $20\sim30\mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0126】

《電荷発生層について》

電荷発生層は、光導電層を機能分離した場合の電荷を発生する機能を主として奏する層である。この電荷発生層は、構成要素として少なくともシリコン原子を含み、実質的に炭素原子を含まず、必要であれば水素原子を含む $a-\text{Si:H}$ から成り、所望の光導電特性、特に電荷発生特性、電荷輸送特性を有する。

電荷発生層の層厚は所望の電子写真特性が得られることおよび経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは $0.5\sim15\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim10\mu\text{m}$ 、最適には $1\sim5\mu\text{m}$ とされる。

【0127】

《表面層について》

本発明に用いることが出来るアモルファスシリコン感光体には必要に応じて、上述のようにして支持体上に形成された光導電層の上に、更に表面層を設けることが出来、アモルファスシリコン系の表面層を形成することが好ましい。この表

面層は自由表面を有し、主に耐湿性、連続繰り返し使用特性、電気的耐圧性、使用環境特性、耐久性において本発明の目的を達成するために設けられる。

本発明における表面層の層厚としては、通常 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好適には $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、最適には $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ とされるのが望ましいものである。層厚が $0.01 \mu\text{m}$ よりも薄いと感光体を使用中に摩耗等の理由により表面層が失われてしまい、 $3 \mu\text{m}$ を超えると残留電位の増加等の電子写真特性低下がみられる。

【0128】

本発明の画像形成方法においては、静電潜像担持体上の潜像を現像する時に、交互電界を印加することが好ましい。像担持体上の潜像を現像する時に、直流電圧に交流電圧を重畠した振動バイアス電圧が印加するので、ざらつきのない高精細な画像が得られる。

図4に示した本実施例の現像器において、現像時、現像スリープには、電源により現像バイアスとして、直流電圧に交流電圧を重畠した振動バイアス電圧が印加される。背景部電位と画像部電位は、上記振動バイアス電位の最大値と最小値の間に位置している。これによって現像部に向きが交互に変化する交互電界が形成される。この交互電界中で現像剤のトナーとキャリアが激しく振動し、トナーが現像スリープおよびキャリアへの静電的拘束力を振り切って感光体ドラムに飛翔し、感光体ドラムの潜像に対応して付着する。

振動バイアス電圧の最大値と最小値の差(ピーク間電圧)は、 $0.5 \sim 5 \text{ kV}$ が好ましく、周波数は $1 \sim 10 \text{ kHz}$ が好ましい。振動バイアス電圧の波形は、矩形波、サイン波、三角波等が使用できる。振動バイアスの直流電圧成分は、上記したように背景部電位と画像部電位の間の値であるが、画像部電位よりも背景部電位に近い値である方が、背景部電位領域へのかぶりトナーの付着を防止する上で好ましい。

【0129】

振動バイアス電圧の波形が矩形波の場合、デューティ比を 50% 以下とすることが望ましい。ここでデューティ比とは、振動バイアスの 1 周期中でトナーが感光体に向かおうとする時間の割合である。このようにすることにより、トナーが

感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を大きくすることができるので、トナーの運動がさらに活発化し、トナーが潜像面の電位分布に忠実に付着してざらつき感や解像力を向上させることができる。またトナーとは逆極性の電荷を有するキャリアが感光体に向かおうとするピーク値とバイアスの時間平均値との差を小さくすることができるので、キャリアの運動を沈静化し、潜像の背景部にキャリアが付着する確率を大幅に低減することができる。

【0130】

本発明の画像形成方法における帯電装置は、潜像担持体に帯電部材を接触させ、当該帯電部材に電圧を印加することによって帯電を行なう帯電装置であることが好ましい。この帯電装置を用いることにより、オゾンが低減された帯電装置を採用した画像形成方法が得られる。

【0131】

(ローラ帯電の場合)

図5に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光ドラムに接触させた帯電部材である帯電ローラーは芯金とこの芯金の外周に同心一体にローラー上に形成した導電ゴム層を基本構成とし、芯金の両端を不図示の軸受け部材などで回転自由に保持させると併に、不図示の加圧手段によって感光ドラムに所定の加圧力で押圧させており、本図の場合はこの帯電ローラーは感光ドラムの回転駆動に従動して回転する。帯電ローラーは、直径9mmの芯金上に100000Ω・cm程度の中抵抗ゴム層を被膜して直径16mmに形成されている。

帯電ローラーの芯金と図示の電源とは電気的に接続されており、電源により帯電ローラーに対して所定のバイアスが印加される。これにより感光体の周面が所定の極性、電位に一様に帯電処理される。

【0132】

本発明で使われる帯電部材の形状としてはローラーの他にも、磁気ブラシ、ファーブラシなど、どのような形態をとってもよく、電子写真装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは例えばZn-

Cuフェライト等、各種フェライト粒子を帶電部材として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。また、ファーブラシを用いる場合、例えばファーブラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属、および金属酸化物により導電処理されたファーを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帶電器とする。

【0133】

(ファーブラシ帶電の場合)

図6に接触式の帶電装置を用いた画像形成装置の他の例の概略構成を示した。被帶電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体に対して、ファーブラシによって構成されるブラシローラが、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

本例における接触帶電部材としてのファーブラシローラは、電極を兼ねる直径6mmの金属製の芯金に、ブラシ部としてユニチカ（株）製の導電性レーヨン繊維REC-Bをパイル地にしたテープをスパイラル状に巻き付けて、外径14mm、長手長さ250mmのロールブラシとしたものである。ブラシ部のブラシは300デニール／50フィラメント、1平方ミリメートル当たり155本の密度である。このロールブラシを内径が12mmのパイプ内に一方向に回転させながらさし込み、ブラシと、パイプが同心となるように設定し、高温多湿雰囲気中に放置してクセ付けて斜毛させた。

【0134】

ファーブラシローラの抵抗値は印加電圧100Vにおいて $1 \times 10^5 \Omega$ である。この抵抗値は、金属製の直径φ30mmのドラムにファーブラシローラをニップ幅3mmで当接させ、100Vの電圧を印加したときに流れる電流から換算した。

ファーブラシ帶電器の抵抗値は、被帶電体である感光体上にピンホール等の低耐圧欠陥部が生じた場合にもこの部分に過大なリーク電流が流れ込んで帶電ニップ部が帶電不良になる画像不良を防止するために $10^4 \Omega$ 以上必要であり、感光

体表面に十分に電荷を注入させるために $10^7\Omega$ 以下である必要がある。

【0135】

また、ブラシの材質としては、ユニチカ（株）製のREC-B以外にも、REC-C、REC-M1、REC-M10、さらに東レ（株）製のSA-7、日本蚕毛（株）製のサンダーロン、カネボウ製のベルトロン、クラレ（株）のクラカーボ、レーヨンにカーボンを分散したもの、三菱レーヨン（株）製のローバル等が考えられる。ブラシは一本が3～10デニールで、10～100フィラメント／束、80～600本/mmの密度が好ましい。毛足は1～10mmが好ましい。

【0136】

このファーブラシローラは感光体の回転方向と逆方向（カウンター）に所定の周速度（表面の速度）をもって回転駆動され、感光体面に対して速度差を持って接触する。そしてこのファーブラシローラに電源から所定の帯電電圧が印加されることで、回転感光体面が所定の極性・電位に一様に接触帯電処理される。本例では該ファーブラシローラによる感光体の接触帯電は直接注入帯電が支配的となって行なわれ、回転感光体表面はファーブラシローラに対する印加帯電電圧とほぼ等しい電位に帯電される。

【0137】

（磁気ブラシ帯電の場合）

図6に接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の他の例の概略構成を示した。被帯電体、像担持体としての感光体は矢印の方向に所定の速度（プロセススピード）で回転駆動される。この感光体に対して、磁気ブラシによって構成されるブラシローラが、ブラシ部の弾性に抗して所定の押圧力をもって所定のニップ幅で接触させてある。

本例における接触帯電部材としての磁気ブラシとしては、平均粒径： $25\mu m$ のZn-Cuフェライト粒子と、平均粒径 $10\mu m$ のZn-Cuフェライト粒子を、重量比1：0.05で混合して、それぞれの平均粒径の位置にピークを有する、平均粒径 $25\mu m$ のフェライト粒子を、中抵抗樹脂層でコートした、磁性粒子を用いた。接触帯電部材は、上述で作製された被覆磁性粒子、および、これを

支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成され、上記被覆磁性粒子をスリーブ上に、厚さ1mmでコートして、感光体との間に幅約5mmの帯電ニップを形成した。また、該磁性粒子保持スリーブと感光体との間隙は、約 $500\mu\text{m}$ とした。さらに、マグネットロールは、スリーブ表面が、感光体表面の周速に対して、その2倍の早さで逆方向に摺擦するように、回転され、感光体と磁気ブラシとが均一に接触するようにした。

【0138】

図7に本発明のトナーを保持する現像手段を支持するプロセスカートリッジを有する画像形成装置の概略構成を示す。

本発明においては、感光体と、現像手段と、帯電手段、及びクリーニング手段等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンター等の画像形成装置本体に対して着脱可能に構成する。

【0139】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0140】

製造例1

～有機微粒子エマルションの合成～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水653部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転／分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液【微粒子分散液1】を得た。レーザー回折／散乱式粒度分布測定装

置（堀場製作所製、LA-920）で測定した〔微粒子分散液1〕の体積平均粒径は、105 nmであった。〔微粒子分散液1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは59℃であり、重量平均分子量は15万であった。

【0141】

製造例2

～水相の調整～

水990部、〔微粒子分散液1〕99部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（エレミノールMON-7：三洋化成工業製）35部、酢酸エチル70部を混合搅拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相1〕とする。

【0142】

製造例3

～低分子ポリエステルの合成～

冷却管、搅拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物529部、テレフタル酸208部、アジピン酸46部及びジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸44部を入れ、180℃、常圧で1.8時間反応し、〔低分子ポリエステル1〕を得た。〔低分子ポリエステル1〕は、数平均分子量2500、重量平均分子量6700、ピーク分子量5000、Tg43℃、酸価25であった。

【0143】

製造例4

～プレポリマーの合成～

冷却管、搅拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部及びジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した〔中間体ポリエステル1〕を得た。〔中

間体ポリエステル1] は、数平均分子量2100、重量平均分子量9500、Tg 55°C、酸価0.5、水酸基価51であった。

次に、冷却管、搅拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1] 410部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100°Cで5時間反応し、[プレポリマー1]を得た。[プレポリマー1]の遊離イソシアネートは、1.53重量%であった。

【0144】

製造例5

～ケチミンの合成～

搅拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50°Cで5時間反応を行い、[ケチミン化合物1]を得た。[ケチミン化合物1]のアミン価は418であった。

【0145】

製造例6

～マスターバッチの合成～

水1200部、カーボンブラック（Regal 1400R：キャボット社製）800部〔DBP吸油量=71ml/100mg〕、ポリエステル樹脂1200部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、混合物を2本ロールを用いて150°Cで30分混練後、圧延冷却し、パルペライザーで粉碎して、[マスターバッチ1]を得た。

【0146】

製造例7

～油相の作製～

搅拌棒及び温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1] 378部、カルナウバワックス110部、酢酸エチル947部を仕込み、搅拌下80°Cに昇温し、80°Cのまま5時間保持した後、1時間で30°Cに冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1] 400部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し [原料溶解液1]を得た。

[原料溶解液1] 1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル

、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/h、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、【低分子ポリエステル1】の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、【顔料・WAX分散液1】を得た。【顔料・WAX分散液1】の固体分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0147】

〔実施例1〕

～乳化⇒脱溶剤～

【顔料・WAX分散液1】749部、【プレポリマー1】を115部、【ケチミン化合物1】2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で、5,000rpmで1分間混合した後、容器に【水相1】1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数12,500rpmで30分間混合し【乳化スラリー1】を得た。

攪拌機及び温度計をセットした容器に、【乳化スラリー1】を投入し、35℃で7時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行い、【分散スラリー1】を得た。

【0148】

～洗浄⇒乾燥～

【分散スラリー1】100部を減圧濾過した後、以下のように洗浄した。

- ①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後、濾過した。
- ②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。
- ③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後、濾過した。
- ④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後、濾過する操作を2回行い【濾過

ケーキ1]を得た。

[濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い[母体トナー1]を得た。この母体トナーの体積平均粒径は4.5μm、個数平均粒径は3.5μmであり、表面には、有機微粒子成分が被覆固定されていることが確認された。

【0149】

～帯電制御剤及び外添加剤の添加～

ついで、[母体トナー1]100重量部に、帯電制御剤（サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業）0.5重量部をヘンシェルミキサーを用いて1000rpmで混合した後、Q型ミキサー（三井金属工業製）で6000rpmで混合し、トナーの表面に帯電制御剤を固着させた。更に、疎水性酸化チタン0.7部をヘンシェルミキサーにて1500rpmで混合して[トナー1]を作製した。

【0150】

製造例8

～有機微粒子エマルションの合成～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部、スチレン80部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、チオグリコール酸ブチル12部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転／分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液[微粒子分散液2]を得た。LA-920で測定した[微粒子分散液2]の体積平均粒径は、120nmであった。[微粒子分散液2]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは42℃であり、重量平均分子量は3万であった。

【0151】

〔実施例2〕

実施例1での〔微粒子分散液1〕の代わりに〔微粒子分散液2〕を使用した以外は実施例1と同様にして〔トナー2〕を得た。

【0152】

製造例9

～有機微粒子エマルションの合成～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部、スチレン103部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル90部、チオグリコール酸ブチル12部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転／分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液3〕を得た。LA-920で測定した〔微粒子分散液3〕の体積平均粒径は、110nmであった。〔微粒子分散液3〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは78℃であり、重量平均分子量は2.5万であった。

【0153】

〔実施例3〕

実施例1での〔微粒子分散液1〕の代わりに〔微粒子分散液3〕を使用した以外は実施例1と同様にして〔トナー3〕を得た。

【0154】

製造例10

～有機微粒子エマルションの合成～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部、スチレン78部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル115部、チオグリコール酸ブチル2部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、

400回転／分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸ブチルーメタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液4〕を得た。LA-920で測定した〔微粒子分散液4〕の体積平均粒径は、115μmであった。〔微粒子分散液4〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは51℃であり、重量平均分子量は10万であった。

【0155】

〔実施例4〕

実施例1での〔微粒子分散液1〕の代わりに〔微粒子分散液4〕を使用し、外添加剤の疎水性酸化チタンの代わりに疎水性シリカを用いた以外は実施例1と同様にして〔トナー4〕を得た。

【0156】

製造例11

～有機微粒子エマルションの合成～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部、スチレン68部、メタクリル酸93部、アクリル酸ブチル115部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転／分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸ブチルーメタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液5〕を得た。LA-920で測定した〔微粒子分散液5〕の体積平均粒径は、90nmであった。〔微粒子分散液5〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは56℃であり、重量平均分子量は15万であった。

【0157】

製造例 12

～油相の作製～

製造例 7 において、カルナウバワックスの代わりにライスワックスを用いた以外は、製造例 7 と同様にして [原料溶解液 2] を得た。

[原料溶解液 2] 1324 部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/h、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 1] の 65 % 酢酸エチル溶液 1324 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・WAX 分散液 2] を得た。[顔料・WAX 分散液 2] の固体分濃度 (130°C、30 分) は 50 % であった。

【0158】

〔実施例 5〕

実施例 1 での [微粒子分散液 1] の代わりに [微粒子分散液 5] を使用し、[顔料・WAX 分散液 1] の代わりに [顔料・WAX 分散液 2] を用いた以外は実施例 1 と同様にして、[母体トナー 5] を得た。

次いで、[母体トナー 5] 100 重量部に対して、帶電制御剤（サリチル酸金属錯体 X-11：オリエント化学工業）0.5 重量部をヘンシェルミキサーを用いて 1000 rpm で混合した後、Q 型ミキサー（三井金属工業製）で 6000 rpm で混合し、トナーの表面に帶電制御剤を固着させた。

外添加剤として疎水性酸化チタンの代わりに疎水性シリカを用いた以外は実施例 1 と同様にして [トナー 5] の作製を完了した。

【0159】

製造例 13

～油相の作製～

製造例 7 において、カルナウバワックスの代わりにモンタンワックスを用いた以外は、製造例 7 と同様にして [原料溶解液 3] を得た。

[原料溶解液 3] 1324 部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/h、ディスク周速度 6 m/

秒、0.5 mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・WAX分散液3]を得た。[顔料・WAX分散液3]の固体分濃度(130℃、30分)は50%であった。

【0160】

製造例14

[顔料・WAX分散液3] 753部、[プレポリマー1] 154部、[ケチミン化合物1] 3.8部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000 rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000 rpmで20分間混合し[乳化スラリー6]を得た。

【0161】

[実施例6]

実施例1での[乳化スラリー1]の代わりに[乳化スラリー6]を使用し、脱溶剤の途中の段階で、TKホモミキサーにサンプルを移し、回転数12,500 rpmで40分間攪拌しトナーを異形化した以外は実施例1と同様にして[トナー-6]を得た。

【0162】

製造例15

～低分子ポリエステルの合成～

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物196部、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物553部、テレフタル酸210部、アジピン酸79部及びジブチルチノオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸26部を入れ、180℃、上圧で2時間反応し、[低分子ポリエステル2]を得た。[低分子ポリエステル2]は、数平均分子量2400、重量平均分子量6200、ピーク分子量5200、Tg 43℃、酸価15であった。

【0163】

製造例16

～油相の作製～

製造例7において、カルナウバワックスの代わりにエステルワックスを用いた以外は、製造例7と同様にして〔原料溶解液4〕を得た。

〔原料溶解液4〕1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル1〕の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、〔顔料・WAX分散液4〕を得た。〔顔料・WAX分散液4〕の固体分濃度(130℃、30分)は50%であった。

【0164】

〔実施例7〕

実施例5での〔低分子ポリエステル1〕の代わりに〔低分子ポリエステル2〕を、〔顔料・WAX分散液2〕の代わりに〔顔料・WAX分散液4〕使用し、脱溶剤の途中の段階で、TKホモミキサーにサンプルを移し、回転数13,000rpmで30分間攪拌しトナーを異形化した以外は実施例5と同様にして〔トナー-7〕を得た。

【0165】

製造例17

～油相の作製～

攪拌棒及び温度計をセットした容器に、〔低分子ポリエステル1〕378部、サリチル酸誘導体亜鉛塩(E-84:オリエント化学製)100部、カルナувワックス110部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に〔マスターバッチ1〕400部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し〔原料溶解液5〕を得た。

〔原料溶解液5〕1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル

、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/h、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル1〕の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、〔顔料・WAX分散液5〕を得た。〔顔料・WAX分散液5〕の固体分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0166】

製造例18

～水相の調整～

水990部、〔微粒子分散液1〕62部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（エレミノールMON-7：三洋化成工業製）37部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相6〕とする。

【0167】

〔比較例1〕

実施例1での〔顔料・WAX分散液1〕の代わりに〔顔料・WAX分散液5〕、〔水相1〕の代わりに〔水相6〕を使用した以外は実施例1と同様にして〔トナー8〕を得た。

【0168】

製造例19

～水相の調整～

水990部、〔微粒子分散液1〕77部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（エレミノールMON-7：三洋化成工業製）37部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相7〕とする。

【0169】

〔比較例2〕

実施例1での〔顔料・WAX分散液1〕の代わりに〔顔料・WAX分散液5〕、〔水相1〕の代わりに〔水相7〕を使用した以外は実施例1と同様にして〔ト

ナー9]を得た。

【0170】

製造例20

～有機微粒子エマルションの合成～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部、スチレン138部、メタクリル酸138部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転／分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エテレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液6〕を得た。LA-920で測定した〔微粒子分散液6〕の体積平均粒径は、140nmであった。〔微粒子分散液6〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは152℃であり、重量平均分子量は40万であった。

【0171】

〔比較例3〕

実施例1での〔顔料・WAX分散液1〕の代わりに〔顔料・WAX分散液5〕、〔微粒子分散液1〕の代わりに〔微粒子分散液6〕を使用し、脱溶剤の途中の段階で、TKホモミキサーにサンプルを移し、回転数13,000rpmで30分間攪拌しトナーを異形化した以外は実施例1と同様にして〔トナー10〕を得た。

【0172】

製造例21

～有機微粒子エマルションの合成～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部、スチレン63部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル130部、チオグリコール酸ブチル12部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み

、400回転／分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸ブチルーメタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液【微粒子分散液7】を得た。LA-920で測定した【微粒子分散液7】の体積平均粒径は、130nmであった。【微粒子分散液7】の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは30℃であり、重量平均分子量は5千であった。

【0173】

〔比較例4〕

実施例1での【顔料・WAX分散液1】の代わりに【顔料・WAX分散液5】、【微粒子分散液1】の代わりに【微粒子分散液7】を使用した以外は実施例1と同様にして【母体トナー11】を得た。

得られた【母体トナー11】100部に疎水性シリカ0.7部をヘンシェルミキサーにて混合し、【トナー11】を得た。

【0174】

〔比較例5〕

接着樹脂1（ポリエステル樹脂：THF不溶分0wt%） 80重量部

接着樹脂2（ウレア変性ポリエステル樹脂：THF不溶分10wt%）

20重量部

ワックス（カルナウバワックス） 5重量部

帯電制御剤

（サリチル酸金属亜鉛塩 ボントロンE-84：オリエント化学工業）

2重量部

着色剤（カーボンブラック（Regal400R キヤボット社製）） 10重量部

上記の材料をブレンダーで充分混合したのち、110～120℃に加熱した2本ロールによって溶融混練した。混練り物を自然放冷後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いてトナー粒子を得た。このトナー粒子を、表面改質装置（サーフュージングシステム装置：日

本ニューマチック工業製)により球形化処理を行った。

更に、このトナー粒子100重量部に対して、外添加剤として、疎水性シリカ0.7重量部をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、[トナー12]を得た。

【0175】

以上のようにして得られたトナーについて、体積平均粒径、個数平均粒径、円形度、ワックスの分散状態を測定した。測定結果を表1に示す。

<測定方法>

粒径分布

まず、電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルфон酸塩)を0.1～5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II(コールター社製)が使用できる。ここで、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。

【0176】

チャンネルとしては、2.00～2.52μm未満；2.52～3.17μm未満；3.17～4.00μm未満；4.00～5.04μm未満；5.04～6.35μm未満；6.35～8.00μm未満；8.00～10.08μm未満；10.08～12.70μm未満；12.70～16.00μm未満；16.00～20.20μm未満；20.20～25.40μm未満；25.40～32.00μm未満；32.00～40.30μm未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00μm以上乃至40.30μm未満の粒子を対象とする。本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径(D_v)及び個数分布から求めた個数平均粒径(D_n)とその比D_v/D_nを求めた。

【0177】

円形度

フロー式粒子像分析装置FPIA-1000(東亜医用電子株式会社製)によ

り平均円形度として計測した。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固体物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンズルホン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/ μ lとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0178】

ワックスの分散状態

トナーをエポキシ樹脂に包埋して約100 μ mに超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡（TEM）により倍率10000倍でトナーの断面観察を行い、写真撮影し、この写真20点（20個のトナー）を画像評価することにより、ワックスの分散状態を観察した。

【0179】

【表1】

表1

	D _v (μm)	D _n (μm)	D _v /D _n	円形度	分散径が0.1~3μm のワックス (個数%)	ワックスの 分散状態	トナー粒径の1/2より外 側に存在するワックス (個数%)	ワックスの 種類	外添加剤
実施例1	4.5	3.5	1.29	0.98	85	母体トナー表面 近傍に集中	75	カルナウバ ワックス	疎水性酸化チタン
実施例2	5.9	4.9	1.20	0.98	92	母体トナー表面 近傍に集中	80	カルナウバ ワックス	疎水性酸化チタン
実施例3	6.5	6.0	1.08	0.97	90	母体トナー表面 近傍に集中	85	カルナウバ ワックス	疎水性酸化チタン
実施例4	6.1	5.3	1.15	0.96	95	母体トナー表面 近傍に集中	85	カルナウバ ワックス	疎水性シリカ
実施例5	3.8	3.2	1.19	0.97	94	母体トナー表面 近傍に集中	90	ライスワッ クス	疎水性シリカ
実施例6	5.4	4.7	1.15	0.95	92	母体トナー表面 近傍に集中	85	モンタント ワックス	疎水性酸化チタン
実施例7	4.0	3.4	1.18	0.93	78	母体トナー表面 近傍に集中	90	エスカルワ ックス	疎水性シリカ
比較例1	7.2	5.9	1.22	0.97	85	トナー内部で 均一	55	カルナウバ ワックス	疎水性酸化チタン
比較例2	5.5	4.3	1.28	0.97	88	トナー内部で 均一	60	カルナウバ ワックス	疎水性酸化チタン
比較例3	6.0	5.2	1.15	0.92	77	トナー内部に 集中	70	カルナウバ ワックス	疎水性酸化チタン
比較例4	3.0	2.3	1.30	0.96	66	表面から露出	80	カルナウバ ワックス	疎水性シリカ
比較例5	6.0	4.8	1.25	0.97	65	表面から露出	80	カルナウバ ワックス	疎水性シリカ

【0180】

次に、得られた各トナー5重量部と、下記記載のキャリア95重量部を、ブレンダーで10分間混合し、現像剤を作製した。

キャリア

心材：平均粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ の球形フェライト粒子

コート材構成材料：アミノシラン系カップリング材を分散したシリコーン樹脂（アミノシラン系カップリング材とシリコーン樹脂をトルエンに分散させ、分散液を調整後、加温状態にて心材にスプレーコートし、焼成、冷却後、平均コート樹脂膜厚み $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のもの）

得られた現像剤を用い、以下のように定着下限温度、ホットオフセット性、帶電量を評価した。結果を表2に示す。

【0181】

定着下限温度

定着ローラーとしてテフロン（登録商標）ローラーを使用した（株）リコー複写機MF-200の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0182】

ホットオフセット発生温度(HOT)

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0183】

帶電量

帶電量は、ブローオフ法により、エレクトロメーターを使用して測定した。現像剤の初期、及びリコー製プリテール650機に搭載し、10万枚プリント後の帶電量を測定した。

【0184】

【表2】

表2

	品質特性評価結果				総合 判定	
	定着下限 温度 °C	Hotオフセット 発生温度 °C	現像剤帶電量			
			初期 - μc/g	10万枚 プリント後 - μc/g		
実施例1	120	220以上	25	23	○	
実施例2	120	220以上	22	24	○	
実施例3	115	220以上	21	25	○	
実施例4	120	220以上	29	30	○	
実施例5	110	220以上	28	27	○	
実施例6	120	220以上	26	25	○	
実施例7	125	220以上	28	27	○	
比較例1	140	200	18	16	×	
比較例2	140	200	15	14	×	
比較例3	145	185	14	12	×	
比較例4	155	220以上	18	9	×	
比較例5	145	220以上	16	10	×	

【0185】

【発明の効果】

本発明の乾式トナーは以下の効果を奏する。

1. 低消費電力の定着装置において定着離型幅の広く保存性に優れたトナーが得られる。
2. 帯電性が安定し、高解像、高精細画像が安定的に得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a) 紡錐形状のトナーの形状を示す図である。

(b) 紡錐形状トナーの長軸と短軸を示す図である。

(c) 紡錐形状トナーの短軸と厚さを示す図である。

【図2】

本発明の画像形成装置における定着装置の一例の概略図である。

【図3】

本発明に用いるアモルファスシリコン感光体の層構成を説明するための模式的構成図である。

【図4】

本発明の交互電界を印加する画像形成装置の現像器の一例の概略図である。

【図5】

接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の一例の概略構成図である。

【図6】

接触式の帯電装置を用いた画像形成装置の他の例の概略構成図である。

【図7】

本発明のプロセスカートリッジを有する画像形成装置の概略構成である。

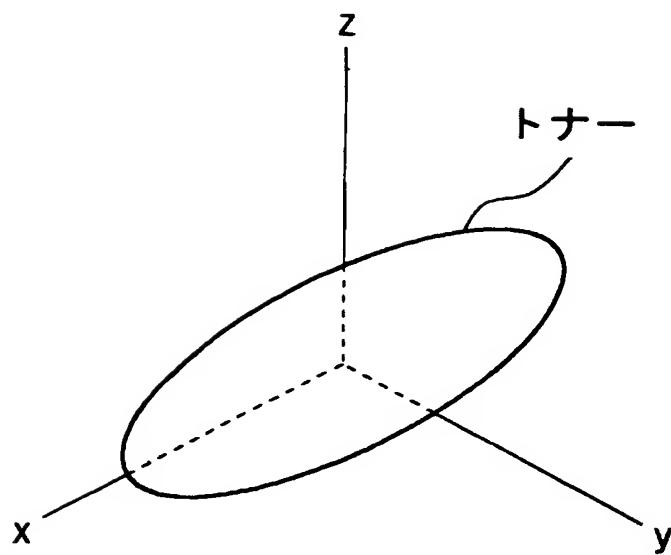
【符合の説明】

- 500 感光体
- 501 支持体
- 502 光導電層
- 503 アモルファスシリコン系表面層
- 504 アモルファスシリコン系電荷注入阻止層
- 505 電荷発生層
- 506 電荷輸送層

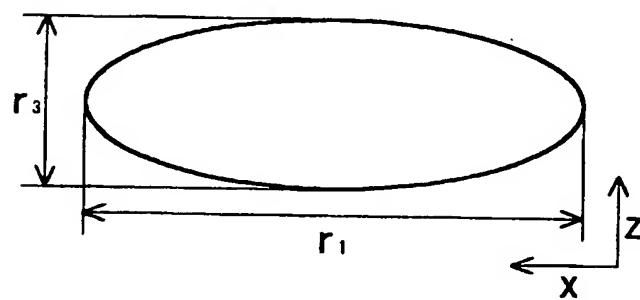
【書類名】 図面

【図1】

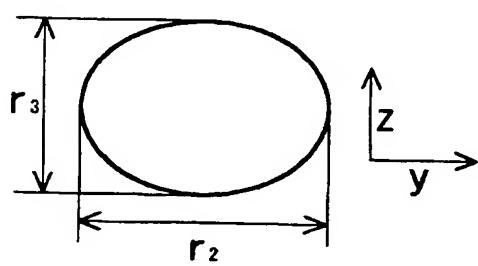
(a)



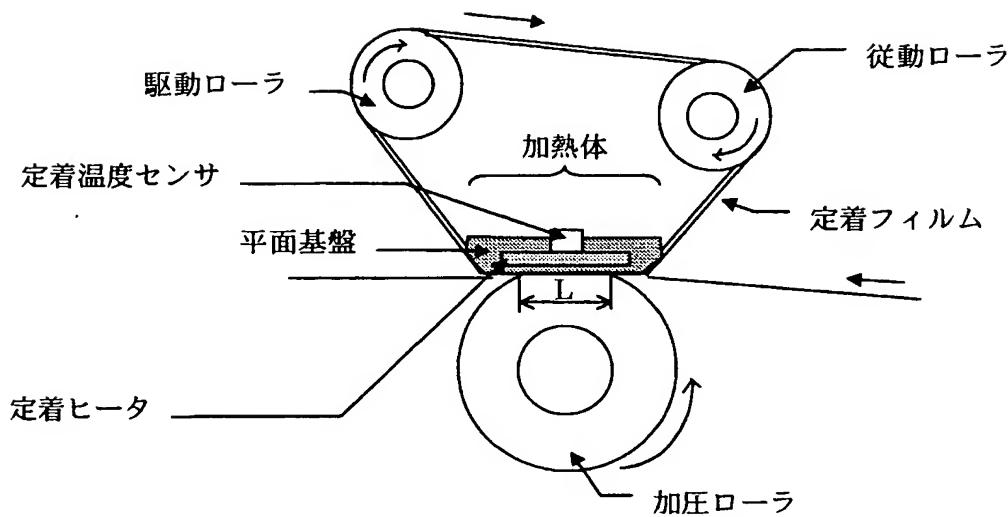
(b)



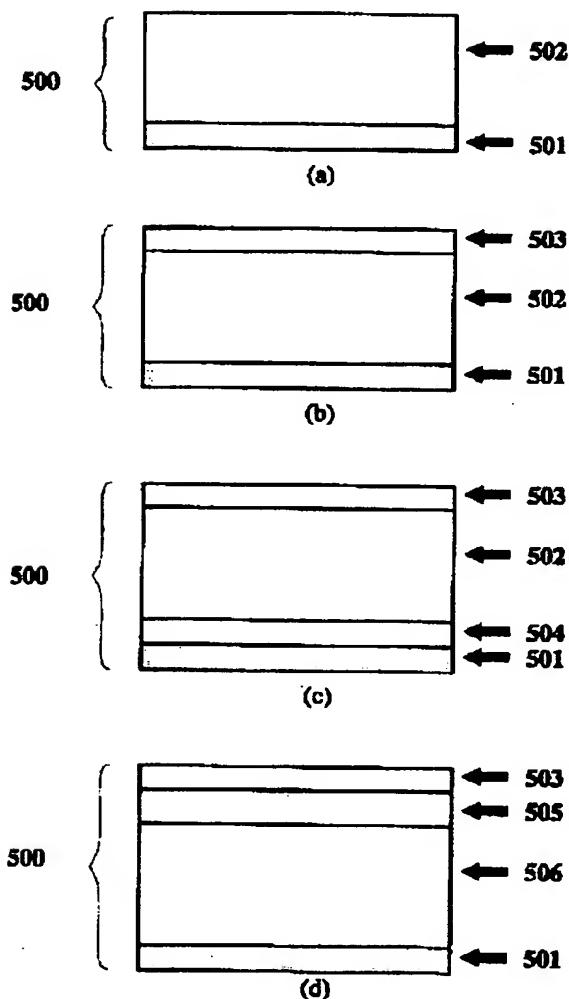
(c)



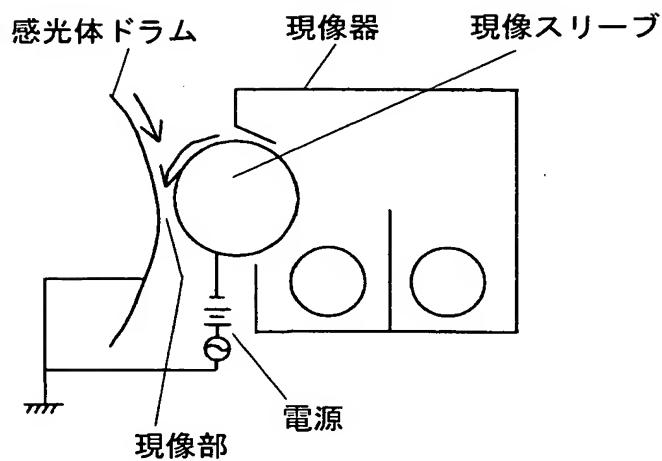
【図2】



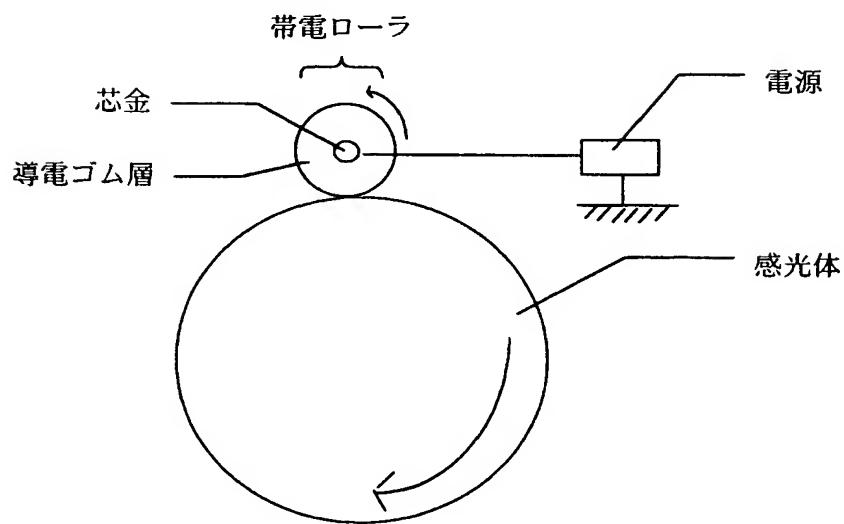
【図3】



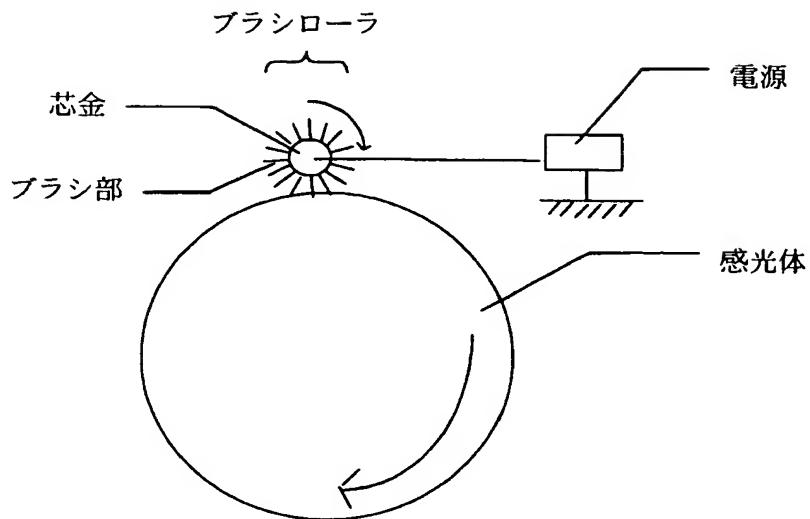
【図4】



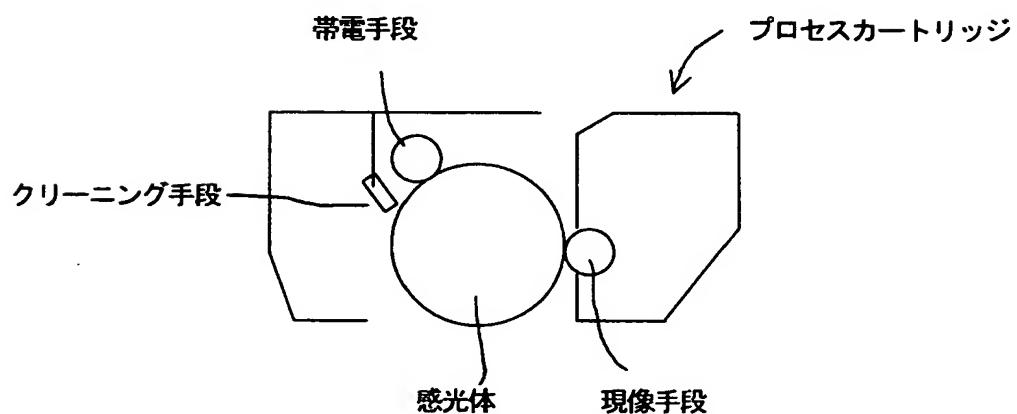
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低消費電力化において低温定着性と耐オフセット性を向上させ、長期の保存性に優れている乾式トナーを提供する。更に、帶電性が安定し常に高解像で高画質が得られる乾式トナーを提供する。

【解決手段】 少なくともトナーバインダー、有機微粒子、着色剤、ワックス、帶電制御剤及び外添加剤を含有するトナーにおいて、母体トナー表面近傍にワックスが集中し、更にその表面に有機微粒子成分が被覆固着され、更にその表面に帶電制御剤微粒子が被覆固着され、更にその表面に外添加剤が添加されていることを特徴とする乾式トナー。

【選択図】 なし

特願 2003-100049

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー
2. 変更年月日 2002年 5月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー